

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 027 506
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80104637.6

(51) Int. Cl.³: **G 03 C 1/70**
G 02 B 5/14

(22) Anmeldetag: 06.08.80

(30) Priorität: 21.08.79 DE 2933826

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.04.81 Patentblatt 81/17

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Berlin
und München
Postfach 22 02 61
D-8000 München 22(DE)

(72) Erfinder: Ahne, Hellmut, Dr.
Heidestrasse 6
D-8551 Röttenbach(DE)

(72) Erfinder: Kühn, Eberhard
Bergstrasse 32
D-8551 Hemhofen(DE)

(72) Erfinder: Rubner, Roland, Dr.
Buchenring 15
D-8551 Röttenbach(DE)

(54) Polyimid-, Polyisoindolochinazolindion-, Polyoxazindion- und Polychinazolindion-Vorstufen, deren Herstellung und Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft oligomere und/oder polymere strahlungsreaktive Vorstufen von Polyimiden, Polyisoindolochinazolindionen, Polyoxazindionen und Polychinazolindionen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser strahlungsreaktiven Vorstufen. Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, strahlungsreaktive Vorstufen der genannten Art bereitzustellen, die in organischen Lösungsmitteln löslich und in einfacher Weise herstellbar sind. Die Erfindung sieht dazu Additionsprodukte von olefinisch ungesättigten Monoepoxiden an carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäuredianhydriden und Diaminoverbindungen oder Diaminoverbindungen mit wenigstens einer ortho-ständigen Amidogruppe bzw. an carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren oder entsprechenden Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten vor. Die erfindungsgemäßen strahlungsreaktiven Vorstufen eignen sich beispielsweise zur Herstellung hochwärmebeständiger Reliefstrukturen.

EP 0 027 506 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

SIEMENS AKTIENGESellschaft Unser Zeichen
Berlin und München - VPA 79 P 7540 EUR

5 Polyimid-, Polyisoindolochinazolindion-, Polyoxazindion- und Polychinazolindion-Vorstufen sowie deren Herstellung

Die Erfindung betrifft oligomere und/oder polymere strahlungsreaktive Vorstufen von Polyimiden, Polyiso-
10 indolochinazolindionen, Polyoxazindionen und Polychinazolindionen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser strahlungsreaktiven Vorstufen.

Vorstufen der genannten Art, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift 2 308 830 bzw. der entsprechenden
15 US-Patentschrift 3 957 512 bekannt. Die bekannten polymeren Vorstufen sind Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte polyfunktioneller carbocyclischer oder hetero-
20 cyclischer, strahlungsempfindliche Reste tragender Verbindungen mit Diaminen, Diisocyanaten, Bis-säurechloriden oder Dicarbonsäuren. Die strahlungsempfindliche Reste tragenden Verbindungen enthalten zwei für Additions- oder Kondensationsreaktionen geeignete Carboxyl-,
25 Carbonsäure-

- 2 - VPA 79 P 7540 EUR

chlorid-, Amino-, Isocyanat- oder Hydroxylgruppen und teilweise in ortho- oder peri-Stellung dazu esterartig an Carboxylgruppen gebundene strahlungsreaktive Gruppen und die mit diesen Verbindungen umzusetzenden Diamine, 5 Diisocyanate, Bis-säurechloride und Dicarbonsäuren weisen mindestens ein cyclisches Strukturelement auf.

Strahlungsreaktive Polyimid-Vorstufen werden dabei insbesondere in der Weise hergestellt, daß ungesättigte 10 Alkohole, wie Allylalkohol, an Tetracarbonsäuredianhydride, wie Pyromellithsäuredianhydrid, addiert, die freien Carbonsäuregruppen der dabei gebildeten Diester in Säurechloridgruppen übergeführt und die entstandenen Diester-bis-säurechloride einer Polykondensationsreaktion 15 mit einem - meist aromatischen - Diamin, wie Diaminodiphenyläther, unterworfen werden. Bei der Verwendung von Diaminoverbindungen, die ortho-ständige Amidogruppen aufweisen, entstehen in entsprechender Weise Polyisindolochinazolindione.

20 Polyoxazindion-Vorstufen entstehen durch Polyaddition von Diisocyanaten, wie Diphenylmethandiisocyanat, an phenolische Hydroxylgruppen olefinisch ungesättigter Diester, wie Methylen-disalicylsäureester, und - in 25 entsprechender Weise - Polychinazolindione durch Polyaddition von Diisocyanaten an Aminogruppen olefinisch ungesättigter Diester.

Die bekannten Herstellungsverfahren erfordern im allgemeinen mehrere Reaktionsschritte und auch tiefe Temperaturen. Darüber hinaus ist einerseits bei der Verwendung von Säurechloriden eine intensive Reinigung der Reaktionsprodukte erforderlich, andererseits ist die 30 Synthese von ungesättigten Diestern der genannten Art 35 schwierig durchzuführen.

- 3 - VPA 79 P 7540 EUR

Aufgabe der Erfindung ist es, oligomere und/oder polymere Vorstufen von Polyimiden, Polyisoindolochinazolidinen, Polyoxazindionen und Polychinazolindionen bereitzustellen, die in organischen Lösungsmitteln löslich, 5 strahlungsreaktiv und in einfacher Weise herstellbar sind.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Vorstufen aus Additionsprodukten von olefinisch ungesättigten Monoepoxiden an carboxylgruppenhaltige Polyad- 10 ditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäuredianhydriden und Diaminoverbindungen oder Diaminoverbindungen mit wenigstens einer ortho-ständigen Amidogruppe bzw. an carboxylgruppen- 15 haltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren oder entsprechenden Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten bestehen.

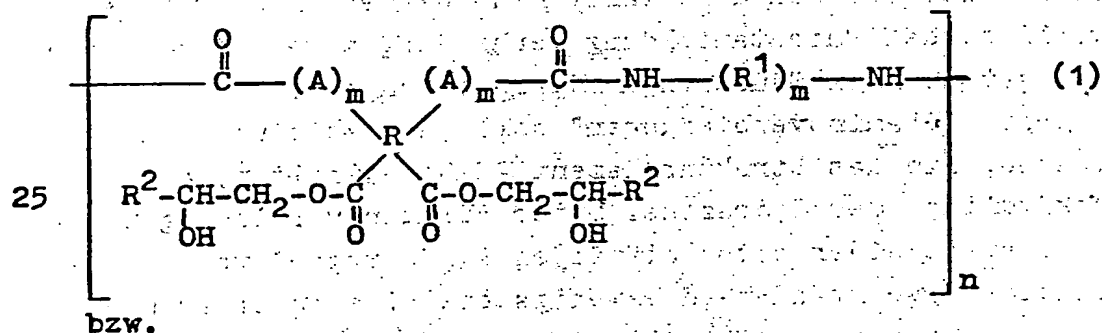
Unter "Tetracarbonsäuredianhydrid" werden im Rahmen der 20 vorliegenden Patentanmeldung Verbindungen verstanden, die wenigstens zwei Säureanhydridgruppierungen aufweisen. Der Begriff "Diaminoverbindungen" soll auch Verbindungen umfassen, die das Strukturelement $>N-N<$ enthalten, d.h. Abkömmlinge des Hydrazins. Unter "Diaminoverbindungen mit 25 wenigstens einer ortho-ständigen Amidogruppe" werden Verbindungen verstanden, die wenigstens eine zu einer der beiden Aminogruppen der Diaminoverbindung ortho-ständige Amidogruppe tragen.

30 Die erfindungsgemäßen Polyimid-, Polyisoindolochinazolidion-, Polyoxazindion- und Polychinazolindion-Vorstufen können auf einfachem Weg synthetisiert werden. Sie sind strahlungsempfindlich und können somit leicht vernetzt werden; die vernetzten Produkte können dann durch ther- 35 mische Behandlung in einfacher Weise in hochwärmebeständige Polyimide, Polyisoindolochinazolindione, Poly-

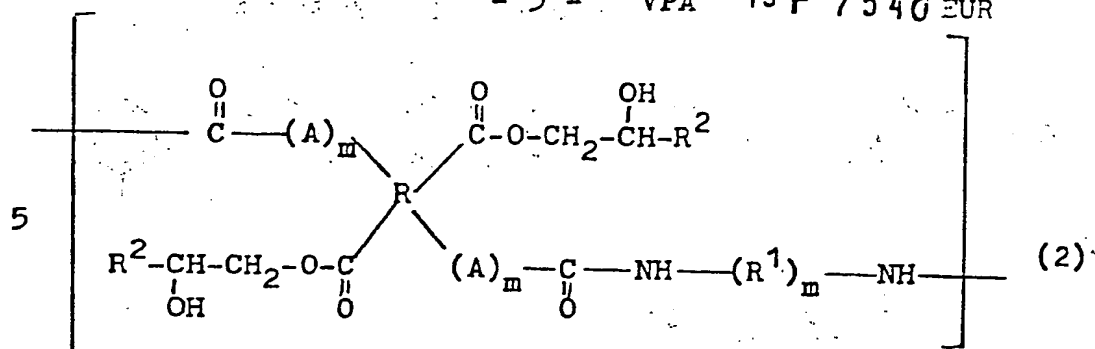
- oxazindione bzw. Polychinazolindione übergeführt werden. Diese Polymer-Vorstufen sind ferner in organischen Lösungsmitteln, insbesondere in polaren Lösungsmitteln, gut löslich. Aus wirtschaftlicher und ökologischer Sicht
- 5 ist darüber hinaus wesentlich, daß die Vorstufen - aufgrund des Vorhandenseins von Hydroxylgruppen - zumindest teilweise in bzw. aus partiell wäßriger Lösung verarbeitet werden können.

- 10 Die erfindungsgemäßen Polymer-Vorstufen eignen sich insbesondere zur Herstellung von strukturierten hochwärmebeständigen Schutz- und Isolierschichten in der Mikroelektronik (Feinstrukturherzeugung) sowie zur Verwendung als Photoresist (vgl. dazu die gleichzeitig eingereichte
- 15 europäische Patentanmeldung "Verfahren zur Herstellung hochwärmebeständiger Reliefstrukturen und deren Verwendung", Nr. - VPA 79 P 7541 EUR).

- Die erfindungsgemäßen strahlungsreaktiven Vorstufen
- 20 weisen im allgemeinen folgende Struktur auf:



- 5 - VPA 79 P 7 5 4 0 EUR



10 In den Formeln (1) und (2) bedeutet n eine ganze Zahl von 2 bis etwa 100 und m ist 0 oder 1.

Für R, R¹, R² und A gilt folgendes:

R ist ein - gegebenenfalls halogenerter - zumindest partiell aromatischer und/oder heterocyclischer tetravalenter, d.h. tetrafunktioneller Rest, bei dem
 15 jeweils zwei Valenzen in Nachbarstellung zueinander angeordnet sind; weist der Rest R mehrere aromatische und/oder heterocyclische Strukturelemente auf, so befinden sich die Valenzpaare jeweils an endständigen
 20 derartigen Strukturelementen;

R¹ ist ein - gegebenenfalls halogenerter - divalenter, d.h. difunktioneller Rest aliphatischer und/oder cycloaliphatischer, gegebenenfalls Heteroatome aufweisender, und/oder aromatischer und/oder hetero-
 25 cyclischer Struktur;

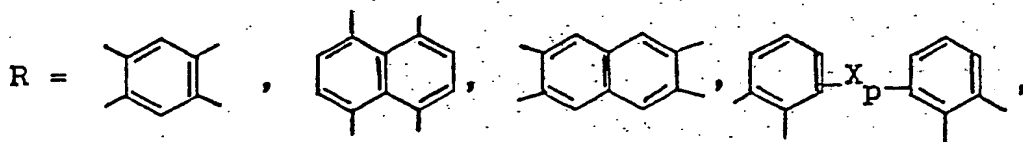
R² ist ein olefinisch ungesättigter Rest, insbesondere eine - gegebenenfalls substituierte - (meth)acrylesterhaltige Gruppe;

A bedeutet -O- oder -NH-.

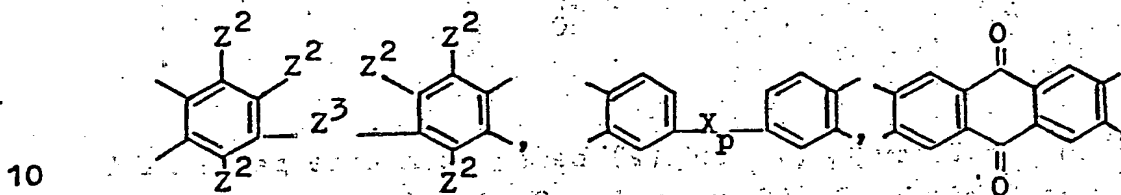
30

Die Reste R, R¹ und R² haben insbesondere folgende Bedeutung:

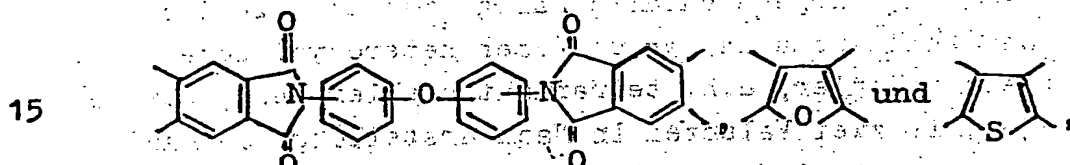
- 6 - VPA 79 P 7546 EUR



5



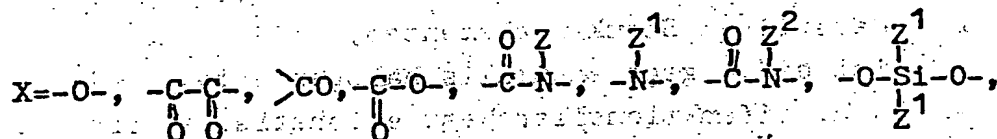
10



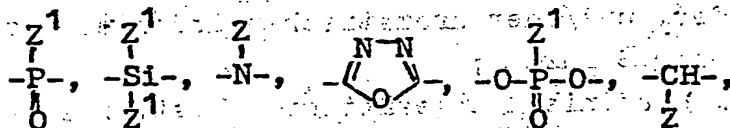
15

wobei p=0 oder 1 ist und X für einen der folgenden Reste steht.

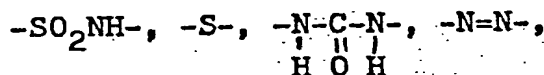
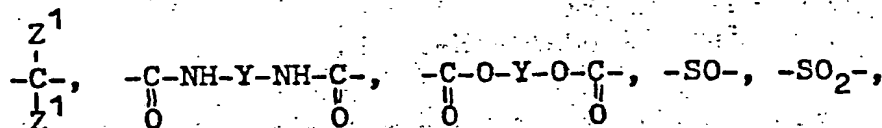
20



25

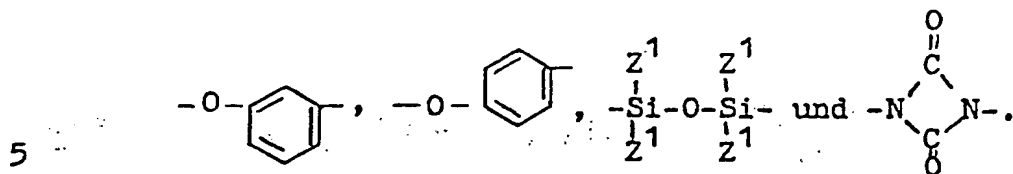


30

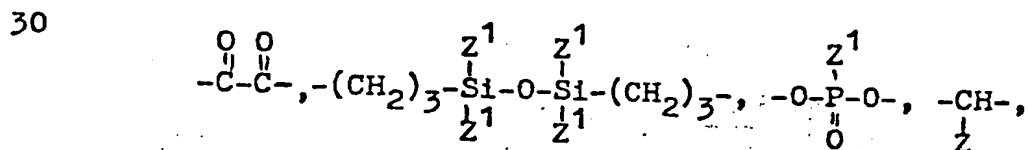
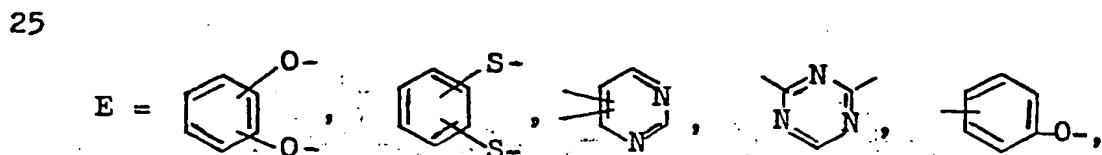
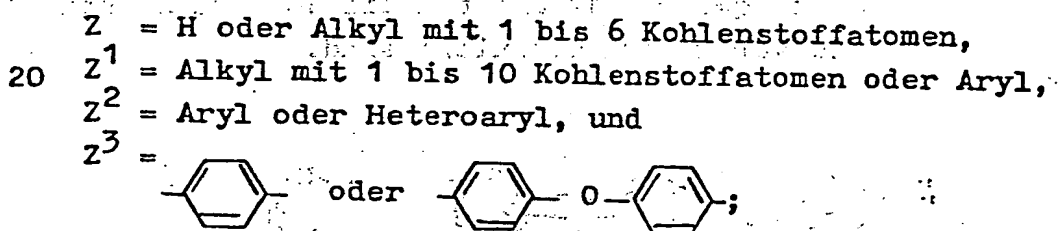
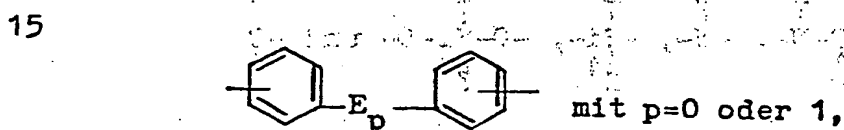
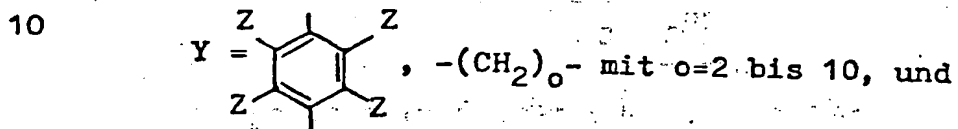


35

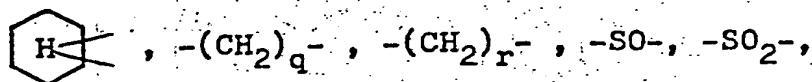
- 7 - VPA 79 P 7540 EUR



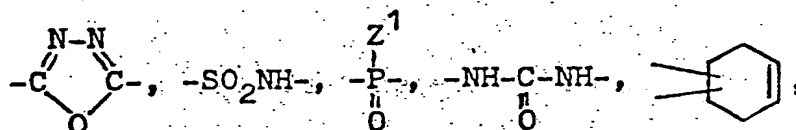
Für die weiteren Reste gilt:



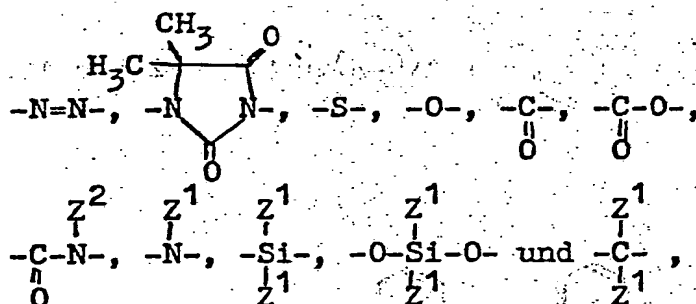
5



10



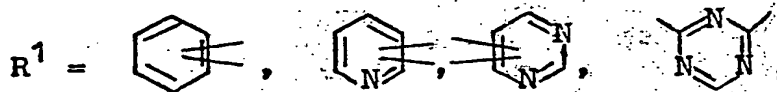
15



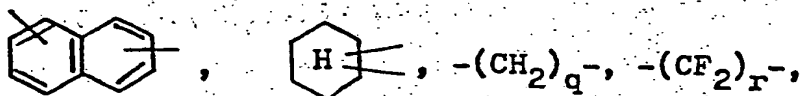
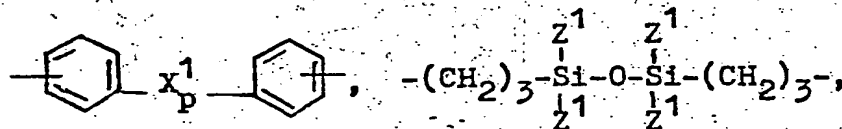
20

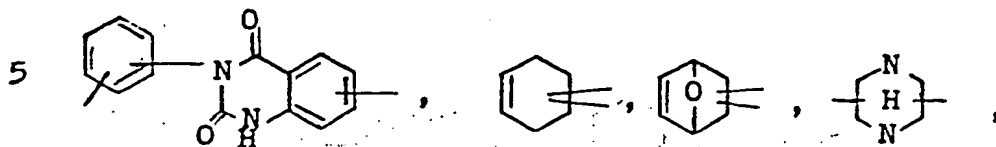
wobei $q=2$ bis 14 und $r=2$ bis 18, und Z^1 und Z^2 wie vorstehend definiert sind.

25

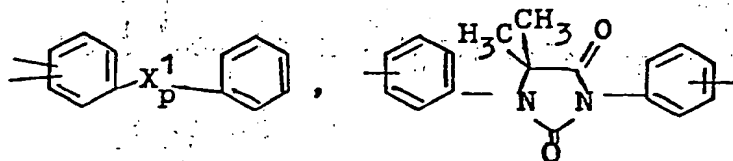


30

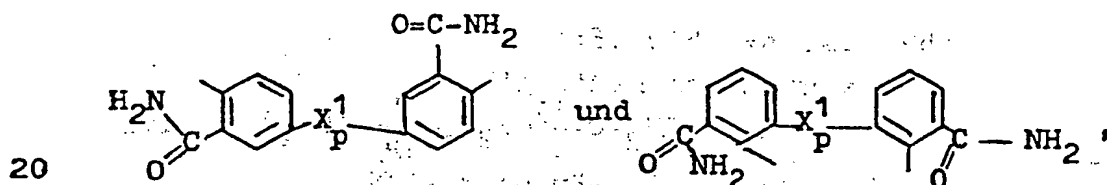




10

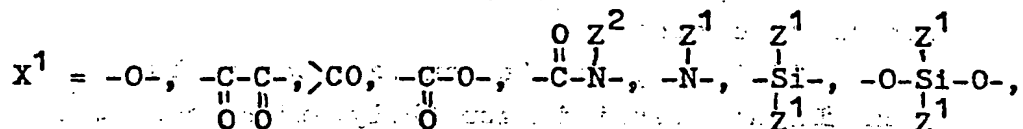


15

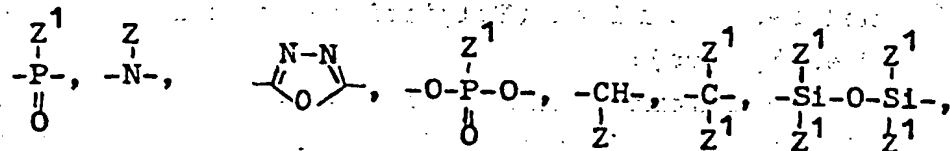


wobei $p=0$ oder 1 , $q=2$ bis 14 und $r=2$ bis 18 , und Z^1 wie vorstehend definiert ist;

25



30





10



und $-x^2-O-CH_2-CH=CH_2$;

dabei ist $s=2$ bis 16;

für die weiteren Reste gilt:

20

$$Y^2 = -H, -CH_3, -Cl, -Br \text{ oder } -C \equiv N,$$

wobei $r = 2$ bis 18, $s = 2$ bis 16 und $t = 1$ bis 10.

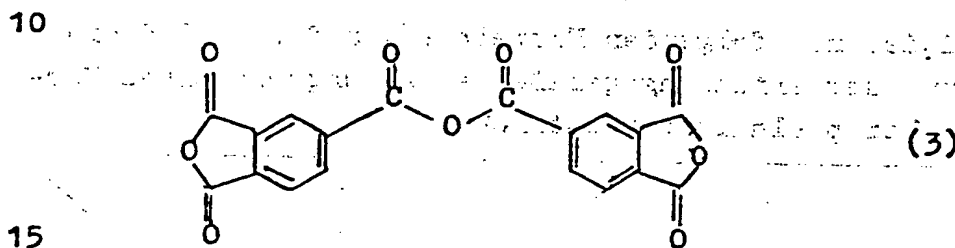
25

- 30

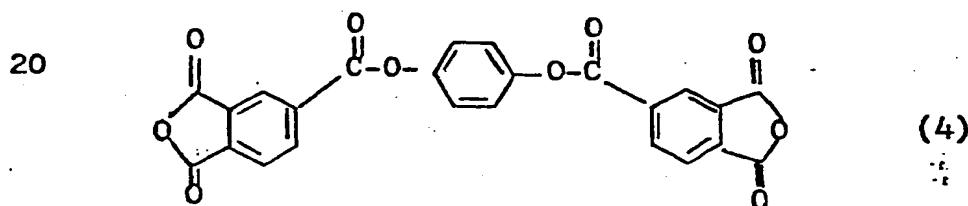
- 11 - VPA 79 P 7540 EUR

- Polyadditionsprodukte von Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten (Polychinazolindion-Prepolymere).

Die bevorzugt eingesetzten Tetracarbonsäuredianhydride 5 sind das Anhydrid der Pyromellithsäure und der Benzophenontetracarbonsäure. Verwendung findet beispielsweise aber auch das Trimellithsäureanhydrid folgender Struktur (3):



bzw. das Diesterdianhydrid der Struktur (4):

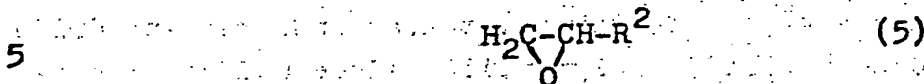


25 Bei den Diaminoverbindungen ist der 4.4'-Diaminodiphenyl-
äther bevorzugt, bei den o-Aminoamiden das 4.4'-Diamino-
diphenyl-3.3'-dicarbonsäureamid. Als Dihydroxydicarbon-
säure wird bevorzugt die 4.4'-Dihydroxydiphenylmethan-
3.3'-dicarbonsäure(Methylen-disalicylsäure) eingesetzt,
30 als Diaminodicarbonsäure die 4.4'-Diaminodiphenyl-3.3'-
dicarbonsäure. Das bevorzugte Diisocyanat ist 4.4'-
Diphenylmethandiisocyanat.

35 An die genannten carboxylgruppenhaltigen Prepolymeren
werden olefinisch ungesättigte Monoepoxide addiert. Diese

- 12 - . VPA 79 P 7541 EUR

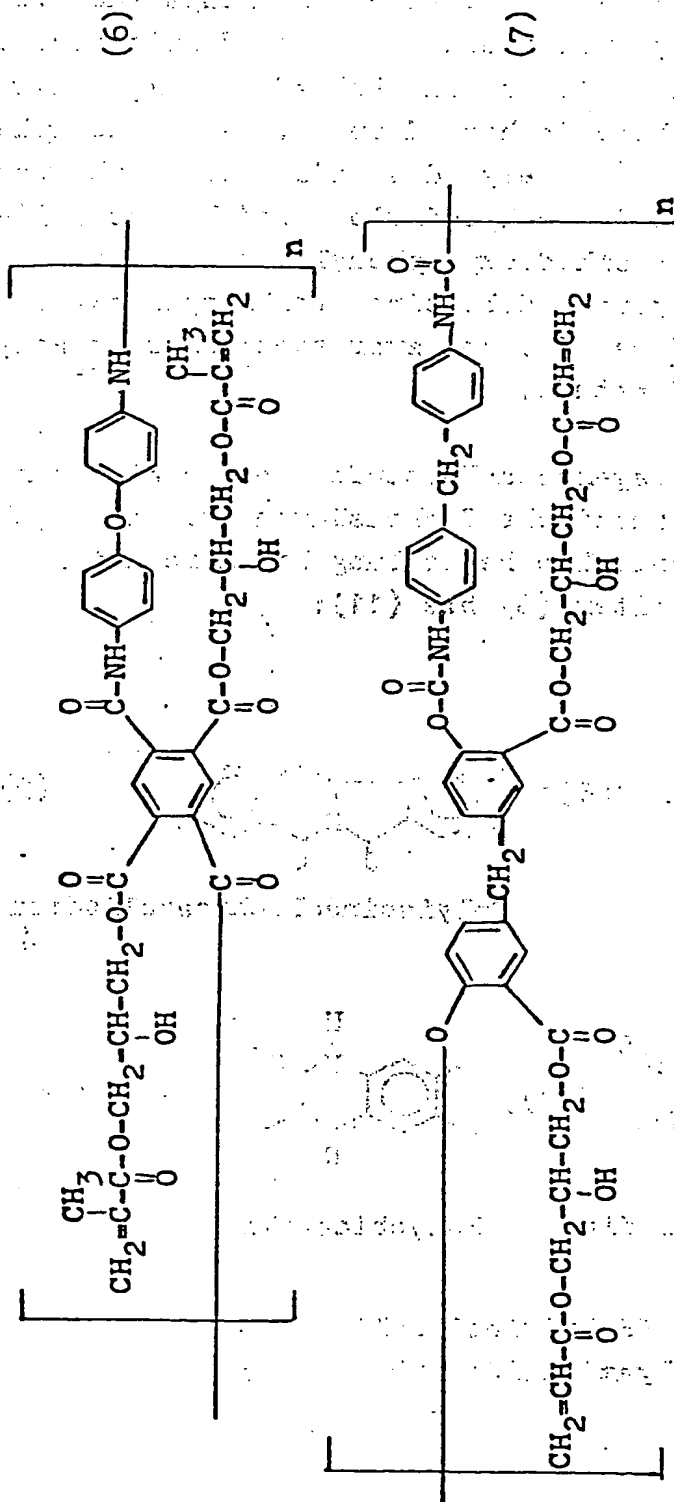
Epoxide weisen folgende Struktur (5) auf, wobei der ungesättigte Rest R^2 die vorstehend angegebene Bedeutung besitzt:



Bevorzugt werden die ungesättigten Epoxide Glycidylacrylat und -methacrylat.

10

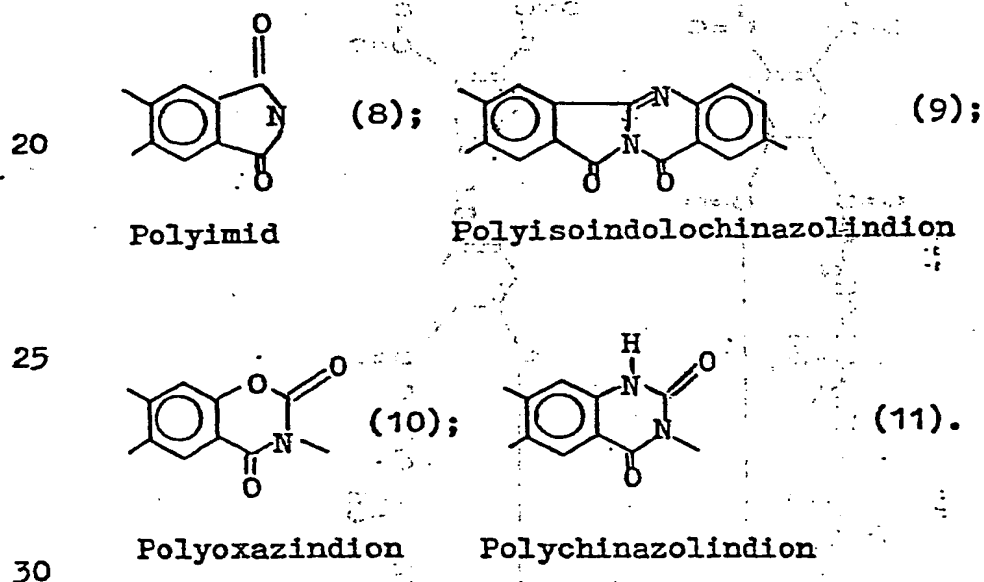
Anhand der nachfolgenden Formeln (6) und (7) wird die Struktur der erfindungsgemäßen strahlungsreaktiven Vorstufen beispielhaft verdeutlicht:



- 14 - VPA 79 P 7 5 4 0 EUR

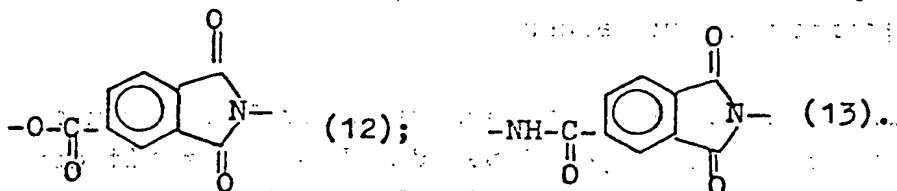
In Formel (6) ist dabei eine strahlungsreaktive Polyimid-Vorstufe dargestellt und zwar das Additionsprodukt von Glycidylmethacrylat an das Polyadditionsprodukt aus Pyromellithsäuredianhydrid und 4,4'-Diaminodiphenyl-
 5 äther. Formel (7) zeigt das Additionsprodukt von Glycidylacrylat an das Polyadditionsprodukt aus 3,3'-Dicarboxyl-4,4'-dihydroxydiphenylmethan und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, d.h. eine strahlungsreaktive Polyoxazindion-Vorstufe, und zwar speziell eine Polybenz-
 10 oxazindion-Vorstufe.

Die erfindungsgemäßen Vorstufen weisen als Grundbausteine bevorzugt aromatische Carbonsäuren auf und ergeben somit bei der thermischen Behandlung Polymere mit folgenden
 15 Struktureinheiten (8) bis (11):



Der Begriff "Polyimide" soll dabei auch Polyesterimide (12) und Polyamidimide (13) umfassen:

- 15 - VPA 79 P 7 5 40 EUR



5

Die erfindungsgemäßen Polyimid-, Polyisoindolochinazolin-
 dion-, Polyoxazindion- und Polychinazolindion-Vorstufen
 werden vorteilhaft in der Weise hergestellt, daß ein
 aromatisches und/oder heterocyclisches Tetracarbonsäure-
 dianhydrid mit einer Diaminoverbindung oder einer
 10 Diaminoverbindung mit wenigstens einer ortho-ständigen
 Amidogruppe bzw. eine aromatische und/oder hetero-
 cyclische Dihydroxydicarbonsäure oder eine entsprechende
 Diaminodicarbonsäure mit einem Diisocyanat zu einem
 15 carboxylgruppenhaltigen Reaktionsprodukt umgesetzt wird
 und daß das Reaktionsprodukt bei Raumtemperatur oder bei
 Temperaturen bis ca. 100°C in einem organischen Lösungs-
 mittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines aminischen
 Katalysators, mit einem olefinisch ungesättigten Mono-
 20 epoxid zur Reaktion gebracht wird.

Dieses Verfahren ist präparativ einfach durchzuführen,
 wobei im allgemeinen Temperaturen von ca. 50 bis 60°C
 ausreichend sind. Da an der Reaktion keine Säurechloride
 25 beteiligt sind, sind keine aufwendigen Kühl- und Reini-
 gungsoperationen erforderlich. Die Reaktionsprodukte
 fallen darüber hinaus in reinem Zustand an.

Die überraschende Tatsache, daß die Reaktion der unge-
 30 sättigten Monoepoxide mit den carboxylgruppenhaltigen
 Prepolymeren bereits bei Temperaturen < 100°C erfolgt,
 ist beim erfindungsgemäßen Verfahren von entscheidender
 Bedeutung. Bei Temperaturen > 100°C ist nämlich bereits
 mit der Umwandlung der Vorstufen in unlösliche Cycli-

sierungsprodukte zu rechnen.

Vorteilhaft kann beim erfindungsgemäßen Verfahren das Tetracarbonsäuredianhydrid bei der Umsetzung mit der
5 Diaminoverbindung, d.h. bei der Herstellung der sogenannten Prepolymeren, im Überschuß eingesetzt werden, wobei dann das erhaltene Reaktionsprodukt, eine Polyamidocarbonsäure, vor der Umsetzung mit dem olefinisch ungesättigten Monoepoxid mit Hydroxyäthylacrylat und/oder
10 -methacrylat zur Reaktion gebracht wird. Auf diese Weise werden die endständigen Säureanhydridgruppen abgefangen und es werden Verbindungen mit klar definierter Struktur erhalten. Über das Abfangreagenz kann auch die Löslichkeit beeinflusst werden, insbesondere kann aber - auf
15 grund des ungesättigten Charakters dieser Komponente - eine erhöhte Empfindlichkeit der strahlungsreaktiven Vorstufe erreicht werden.

Außer zur Verwendung als Photoresist und zur Herstellung
20 von Schutz- und Isolierschichten, wobei eine Strukturierung erfolgt, können die erfindungsgemäßen Vorstufen auch allgemein - in nicht strukturierter Form - zur Herstellung von Schutz- und Isolierüberzügen dienen. Besonders vorteilhaft können diese Vorstufen dabei zur Her-
25 stellung von Kunststoffüberzügen für die Lichtleitfasern von Lichtwellenleitern verwendet werden.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

30

Beispiel 1

Herstellung einer strahlungsreaktiven Polyimid-Vorstufe

35 Zu 65,4 Gewichtsteilen Pyromellithsäuredianhydrid (0,3 Mol) in 450 Volumenteilen Dimethylacetamid werden

- 17 - VPA 79 P 7546 EUR
 unter Rühren 45 Gewichtsteile 4.4'-Diaminodiphenyläther
 (0,23 Mol) gegeben und anschließend wird zwei Stunden
 lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden dem Reak-
 tionsgemisch zwei Gewichtsteile Methacrylsäure-2-hydroxy-
 5äthylester (0,016 Mol) zugesetzt, um die noch vorhande-
 nen endständigen Anhydridgruppen zu binden. Nach 2stün-
 digem Rühren bei Raumtemperatur werden zur Reaktionslö-
 sung 150 Volumenteile Glycidylmethacrylat, 1,5 Gewichts-
 teile Benzyldimethylamin und 0,1 Gewichtsteile Hydrochi-
 10 non gegeben. Anschließend wird die Lösung unter Rühren
 23 Stunden auf eine Temperatur von 50 bis 60°C erwärmt
 und dann wird sie unter kräftigem Rühren zu 4000 Volumen-
 teilen Äthanol getropft. Der dabei gebildete Nieder-
 schlag wird abgesaugt und im Vakuum bei Raumtemperatur
 15 getrocknet. Das Reaktionsprodukt ist in wäßriger alka-
 lischer Lösung nicht mehr löslich, löst sich aber in po-
 laren organischen Lösungsmitteln. Im IR-Spektrum zeigt
 die Polyimid-Vorstufe eine Esterbande bei 5,8 µm.

20 Beispiel 2

Herstellung einer strahlungsreaktiven Polyamidimid- Vorstufe

25 50 Gewichtsteile eines aus 2.6-Diaminopyridin und
 Trimellithsäureanhydrid hergestellten Polyamidimid-
 Prepolymeren werden in 200 Volumenteilen Dimethyl-
 acetamid gelöst und unter Rühren mit 0,05 Gewichtsteilen
 Benzyldimethylamin, 0,05 Gewichtsteilen Hydrochinon und
 30 75 Volumenteilen Glycidylmethacrylat versetzt. Danach
 wird die Lösung 19 Stunden lang auf eine Temperatur von
 50 bis 60°C erwärmt und anschließend das Harz aus 3000
 Volumenteilen Äthanol in Form eines gelbbraunen Pulvers
 ausgefällt. Das IR-Spektrum (Film) zeigt eine Esterbande
 35 bei 1720 cm⁻¹ (5,8 µm); die Absorptionsbanden der Meth-

- 18 - VPA 79 P 7540 EUR

acrylatgruppe liegen bei 950 und 1290 cm^{-1} .

Beispiel 3

5 Herstellung einer strahlungsreaktiven Polychinazolindionimid-Vorstufe

Aus 22 Gewichtsteilen Pyromellithsäuredianhydrid, gelöst in 200 Volumenteilen Dimethylacetamid, und 27 Gewichtsteilen 3-(p-Aminophenyl)-7-amino-2,4-(1H, 3H)-chinazolindion, gelöst in 150 Volumenteilen Dimethylacetamid, wird nach einer 2stündigen Reaktionszeit bei Raumtemperatur unter Rühren ein Polychinazolindionimid-Prepolymeres erhalten.

- 15 Zur Lösung dieses Prepolymeren in Dimethylacetamid werden 2 Volumenteile Acrylsäure-2-hydroxyäthylester gegeben. Nach 1stündigem Rühren wird die Reaktionslösung mit 50 Volumenteilen Glycidylacrylat, 0,5 Gewichtsteilen Benzyl-dimethylamin und 0,05 Gewichtsteilen Hydrochinon versetzt.
- 20 Nach 20stündigem Erwärmen auf eine Temperatur von ca. 60°C wird die Lösung unter kräftigem Rühren in 3000 Volumenteile Methanol eingetropft. Das sich dabei abscheidende Harz wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Harz ist in
- 25 wäßriger alkalischer Lösung unlöslich und zeigt im IR-Spektrum eine Esterbande bei 5,8 μm .

Beispiel 4

30 Herstellung einer strahlungsreaktiven Polyisoidolochinazolindion-Vorstufe

- 11 Gewichtsteile 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäureamid werden in 120 Volumenteilen Dimethylacetamid aufgeschlämmt und unter Rühren mit 10 Gewichtsteilen
- 35

- 19 - VPA 79 P 7540 ZUR

- Pyromellithsäuredianhydrid, gelöst in 100 Volumenteilen eines Dimethylacetamid/Dimethylformamid-Gemisches (Volumenverhältnis 1:1), versetzt. Nach 2stündigem Rühren werden zur erhaltenen Lösung 25 Volumenteile
- 5 Glycidylmethacrylat, 0,5 Gewichtsteile Benzyldimethylamin und 0,05 Gewichtsteile Hydrochinonmonoäthyläther gegeben. Nach 25stündigem Rühren bei einer Temperatur von 60°C wird aus der Lösung mit 3000 Volumenteilen Propanol ein Harz ausgefällt und getrocknet. Dieses
- 10 Harz ist in wäßrigen alkalischen Lösungen nicht mehr löslich und zeigt im IR-Spektrum eine Esterbande bei 5,8 µm.

Beispiel 5

- 15 Herstellung einer strahlungsreaktiven Polybenzoxazindion-Vorstufe
- Zu einer Lösung von 28,8 Gewichtsteilen Methylen-
- 20 salicylsäure (0,1 Mol) und 0,1 Gewichtsteilen 1.4-Diazabicyclo[2.2.2]octan als Katalysator in 100 Volumenteilen N-Methylpyrrolidon werden bei Raumtemperatur unter Rühren 25 Gewichtsteile p.p'-Diphenylmethandiisocyanat (0,1 Mol), gelöst in 50 Volumenteilen
- 25 N-Methylpyrrolidon, langsam zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei Raumtemperatur werden zu dieser Lösung unter Rühren 75 Volumenteile Glycidylacrylat und 0,1 Gewichtsteile Hydrochinon gegeben. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 20 Stunden bei einer
- 30 Temperatur von 50 bis 60°C und 48 Stunden bei Raumtemperatur wird das Harz mit 2000 Volumenteilen Toluol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

- 5 Gewichtsteile des getrockneten Harzes werden in 20
- 35 Volumenteilen eines Dimethylacetamid/Dioxan-Gemisches (Volumenverhältnis 1:1) gelöst, auf einer Aluminium-

- 20 - VPA 79 P 7540 EUR

folie zu einem Film geschleudert und 2 Minuten lang mit einer 500 W-Quecksilberhöchstdrucklampe belichtet. Die dabei erhaltene Lackschicht ist in einem Dimethylacetamid/Dioxan-Gemisch unlöslich.

5

Beispiel 6

Herstellung einer strahlungsreaktiven Polychinazolindion-Vorstufe

10

1,4 Gewichtsteile 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat werden bei ca. 100°C in 110 Gewichtsteilen Polyphosphorsäure gelöst und dann wird auf ca. 140°C erhitzt. Unter Stickstoff werden zur dabei erhaltenen Lösung 1,36 Gewichtsteile 4,4'-Diamino-3,3'-diphenyldicarbonsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei einer Temperatur von 150 bis 155°C 5 Stunden lang kräftig gerührt, nach dem Abkühlen wird mit 1000 Volumenteilen Wasser ausgefällt und das dabei erhaltene gelbbraune Produkt (2,7 Gewichtsteile) getrocknet. Das nicht strahlungsreaktive Prepolymere, eine Polyharnstoffsäure, zeigt im IR-Spektrum eine Absorption bei 1670 cm⁻¹, die für die Harnstoffgruppierung typisch ist. Hingegen treten keine Chinazolindionbanden auf, die bei 1730 cm⁻¹ liegen müßten, d.h. es hat noch keine partielle Cyclisierung stattgefunden.

2,7 Gewichtsteile der auf die beschriebene Weise erhaltenen Polyharnstoffsäure werden in 50 Volumenteilen N-Methylpyrrolidon gelöst und unter Rühren mit 0,5 Gewichtsteilen Benzyltrimethylamin, 0,5 Gewichtsteilen Hydrochinon und 20 Volumenteilen Glycidylmethacrylat versetzt und 20 Stunden auf eine Temperatur von ca. 60°C erwärmt. Die dabei erhaltene Lösung wird dann zu 500 Volumenteilen Propanol getropft und das abgeschiedene Harz getrocknet. Das resultierende gelbbraune Pulver ist in 1%iger wäßrig-alkalischer Lösung nicht mehr lös-

- 21 - VPA 79 P 7540 EUR

lich. Das IR-Spektrum zeigt Methacrylatabsorptionsbanden bei 950 und 1290 cm^{-1} und eine Esterbande bei 1720 cm^{-1} .

10. Patentansprüche

0 Figuren

-22- VPA 79 P 7540 EUR

Patentansprüche

1. Oligomere und/oder polymere strahlungsreaktive Vorstufen von Polyimiden, Polyisoindolochinazolindionen, 5 Polyoxazindionen und Polychinazolindionen, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie aus Additionsprodukten von olefinisch ungesättigten Monoepoxiden an carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbon- 10 säuredianhydriden und Diaminoverbindungen oder Diaminoverbindungen mit wenigstens einer ortho-ständigen Amidogruppe bzw. an carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren oder entsprechenden Diaminodi- 15 carbonsäuren und Diisocyanaten bestehen.
2. Strahlungsreaktive Vorstufen nach Anspruch 1, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das ungesättigte Monoepoxid Glycidylacrylat oder -methacrylat 20 ist.
3. Strahlungsreaktive Vorstufen nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Tetracarbonsäuredianhydrid das Anhydrid der 25 Pyromellithsäure oder Benzophenontetracarbonsäure ist.
4. Strahlungsreaktive Vorstufen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Diaminoverbindung 4.4'-Diaminodiphenyläther bzw. 30 4.4'-Diaminodiphenyl-3.3'-dicarbonsäureamid ist.
5. Strahlungsreaktive Vorstufen nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Dihydroxydicarbonsäure 4.4'-Dihydroxydiphenylmethan-3.3'-

- 23 - VPA 79 P 7540 EUR

dicarbonsäure ist.

6. Strahlungsreaktive Vorstufen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die 5 Diaminodicarbonsäure 4.4'-Diaminodiphenyl-3.3'-dicarbonsäure ist.

7. Strahlungsreaktive Vorstufen nach einem der Ansprüche 1, 2, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat 4.4'-Diphenylmethan-10 diisocyanat ist.

8. Verfahren zur Herstellung von strahlungsreaktiven Vorstufen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, 15 dadurch gekennzeichnet, daß ein aromatisches und/oder heterocyclisches Tetracarbonsäuredianhydrid mit einer Diaminoverbindung oder einer Diaminoverbindung mit wenigstens einer ortho-ständigen Amidogruppe bzw. eine aromatische und/oder heterocyclische Dihydroxydicarbonsäure oder eine entsprechende 20 Diaminodicarbonsäure mit einem Diisocyanat zu einem carboxylgruppenhaltigen Reaktionsprodukt umgesetzt wird und daß das Reaktionsprodukt bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis ca. 100°C in einem organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines aminischen 25 Katalysators, mit einem olefinisch ungesättigten Monoepoxid zur Reaktion gebracht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Tetracarbonsäuredianhydrid bei der Umsetzung mit der Diaminoverbindung im Überschuß eingesetzt und das erhaltene Reaktionsprodukt vor der Umsetzung mit dem Monoepoxid mit Hydroxyäthylacrylat und/oder -methacrylat zur Reaktion 35 gebracht wird.

-24 - VPA 79 F 754G EUR

10. Verwendung der strahlungsreaktiven Vorstufen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Kunststoffüberzügen für die Lichtleitfasern von Lichtwellenleitern.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0027506

Nummer der Anmeldung

EP 80104637.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	Keine Entgegenhaltungen.		G 03 C 1/70 G 02 B 5/14
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			G 03 C G 03 F
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	WIEN	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
		17-11-1980	SALTEN